PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-142169

(43)Date of publication of application : 02.06.1995

(51)Int.Cl. H05B 33/14

H05B 33/22

(21)Application number : 05-285218

(22)Date of filing : 15.11.1993

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

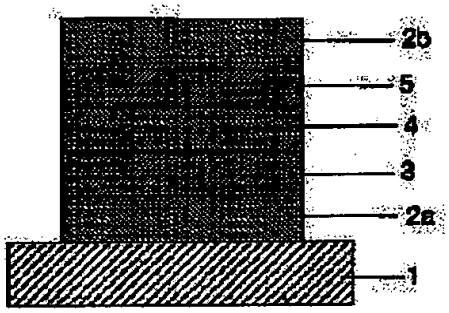
(72)Inventor : SATO YOSHIHARU

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To maintain the stable white luminescence characteristic over a long period by laminating a blue luminescence layer and a green luminescence layer in sequence from a positive hole transportation layer side on an organic luminescence layer, and providing a region containing a red fluorescent dye on the green luminescence layer.

CONSTITUTION: Conducting layers 2a, 2b and a positive hole transportation layer 3 are provided on a substrate 1, and an organic blue luminescence layer 4 is provided on the layer 3. The layer 4 is made of a compound capable of efficiently transporting the electrons implanted from a cathode in the direction of the layer 3 between electrodes applied with the electric field. The compound having high electron implantation efficiency from the layer 2b and capable of efficiently transporting the implanted electrons is used for the layer 4. An organic green luminescence layer 5 is provided on the layer 4, and a compound having high electron implantation efficiency from the layer 2b and capable of efficiently transporting the implanted electrons is used for the layer 5 like the material used for the layer 4. A region containing a red fluorescent dye is provided on the layer 5.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3451680
[Date of registration]	18.07.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *
Japan Patent Office is not responsible for any
damages caused by the use of this translation.
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]
[Claim 1] They are the organic electroluminescence devices characterized by a green luminous layer having a field containing a red fluorochrome by being the organic electroluminescence devices which have at least the electron hole transporting bed and the organic luminous layer which were pinched by an anode plate and cathode on the substrate, and an organic luminous layer coming to carry out the laminating of a blue luminous layer and the green luminous layer to order from an electron hole transporting-bed side.
[Claim 2] Organic electroluminescence devices according to claim 1 in which a blue luminous layer contains a blue fluorochrome.
[Claim 3] Organic electroluminescence devices according to claim 1 in which a green luminous layer contains a green fluorochrome.
[Claim 4] Organic electroluminescence devices according to claim 1 which either [at least] an anode plate or cathode is light-transmission nature, and prepared the light-filter layer in the near field in which the electron hole transporting bed or the organic luminous layer of this light-transmission nature electrode is not formed.
[Claim 5] Organic electroluminescence devices according to claim 4 characterized by having prepared the active-matrix circuit on the same substrate.

[Translation done.]

* NOTICES *
Japan Patent Office is not responsible for any
damages caused by the use of this translation.
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]
[Industrial Application] this invention relates to the thin film type device which emits light, applying electric field to the luminous layer which consists of an organic compound in detail about organic electroluminescence devices.
[0002]
[Description of the Prior Art] Although what doped Mn which is an emission center, and rare earth elements (Eu, Ce, Tb, Sm, etc.) is common to ZnS, CaS, SrS, etc. which are the II-VI group compound semiconductor of inorganic material as a thin film type electroluminescence (EL) element conventionally The EL element produced from the above-mentioned inorganic material has the high (-200V) trouble that the cost of difficulty (especially blue is a problem) and 4 circumference drive circuits has the high formation of the need (50-1000Hz) and 2 driver voltage 3 having 1 full color alternating current drive.
[0003] However, development of the EL element using the organic thin film came to be performed in recent years for improvement of the above-mentioned trouble. In order to raise luminous efficiency especially, the electrode kind aiming at the improvement in efficiency of carrier pouring from an electrode is optimized, and as compared with the electroluminescence devices using single crystals, such as the conventional anthracene, the extensive improvement of luminous efficiency is made by development (refer to Appl.Phys.Lett., 51 volumes, 913 pages, and 1987) of the organic electroluminescence devices which prepared the organic luminous layer which consists of an aluminum complex of an organic electron hole transporting bed and 8-hydroxyquinoline which consists of an aromatic diamine.
[0004] As great expectation for organic electroluminescence devices, the application to a full color display device is mentioned. Two methods can be considered in order to perform a full color display using organic electroluminescence devices. One is the method of arranging each light-emitting part of blue, green, and red to a plane. Although considering as the method of arranging an organic light-emitting part in this way, and carrying out with a vacuum evaporationo mask is indicated (refer to JP,3-187192,A), it is difficult to form a detailed array pattern by this method, or to carry out patterning of parts for many display. Although patterning by the photolithography is also considered, it is very difficult for the electron hole transportation material and luminescent material which are used for organic electroluminescence devices to repeat a photolithography process to eye a meltable hatchet, and to make an organic solvent arrange each light-emitting part of blue, green, and red to it. Furthermore, it is mentioned that the color purity of luminescence of organic electroluminescence devices is also inadequate as a fault of this method.
[0005] It is possible to divide the light from a white light emitting device into the pixel of blue, green, and red, using a light filter as another method. Although the organic electroluminescence devices which carry out white luminescence were required of this method, the white light emitting device using the conventional tetrapod phenyl butadiene derivative of the luminescence property was inadequate (refer to JP,4-88079,A and JP,5-94875,A).
[0006]
[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, although it is thought realistic that the

combination of the organic electroluminescence devices which carry out white luminescence for producing a full color display device using organic electroluminescence devices, and a light filter attains, 1 luminous efficiency is low to the organic electroluminescence devices of white luminescence, and troubles, like there is no long-term stability by degradation of crystallization of 3 organic layers which balance of 2 blue from which high brightness is not obtained, green, and each red luminescence intensity cannot take easily etc. are mentioned to them.

[0007] The actual condition is that the full color display device using the organic electroluminescence devices of an above-mentioned reason to white luminescence has many problems for utilization.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In view of the above-mentioned actual condition, this invention person etc. has high luminescence brightness, and tends to maintain the color balance of white luminescence. And the result wholeheartedly examined for the purpose of offering the organic electroluminescence devices which can maintain a stable luminescence property over a long period of time, An organic luminous layer comes to carry out the laminating of a blue luminous layer and the green luminous layer to order from an electron hole transporting-bed side, and it finds out that it is suitable to have the field where a green luminous layer contains a red fluorochrome, and came to complete this invention.

[0009] That is, the summaries of this invention are organic electroluminescence devices which have at least the electron hole transporting bed and the organic luminous layer which were pinched by an anode plate and cathode on the substrate, and it consists in the organic electroluminescence devices which an organic luminous layer comes to carry out the laminating of a blue luminous layer and the green luminous layer to order from an electron hole transporting-bed side, and are characterized by a green luminous layer having a field containing a red fluorochrome.

[0010] Hereafter, the organic electroluminescence devices of this invention are explained according to a drawing. Drawing 1 is the cross section showing typically the example of structure of the organic electroluminescence devices of this invention, in a substrate, and 2a and 2b, an electron hole transporting bed and 4 express an organic blue luminous layer, and, as for 5, a conductive layer and 3 express [1] an organic green luminous layer respectively. Although a substrate 1 serves as a base material of the organic electroluminescence devices of this invention and the board of a quartz or glass, a metal plate, a metallic foil and plastic film, a sheet, etc. are used, transparent synthetic-resin substrates, such as a glass plate, and polyester, polymethylmethacrylate, a polycarbonate, the poly ape phone, are desirable.

[0011] Although conductive-layer 2a is prepared on a substrate 1, as this conductive-layer 2a, it is usually constituted by conductive polymers, such as metallic oxides, such as an oxide of metals, such as aluminum, gold, silver, nickel, palladium, and a tellurium, an indium, and/or tin, copper iodide, carbon black, or poly (3-methylthiophene), etc. Although formation of a conductive layer is usually performed in many cases by the sputtering method, the vacuum deposition method, etc., in the case of metal particles, such as silver, or copper iodide, carbon black, a conductive metallic-oxide particle, a conductive polymer impalpable powder, etc., a suitable binder resin solution can be distributed, and it can also form in them by applying on a substrate. Furthermore, in the case of a conductive polymer, a thin film can be formed on a direct substrate by electrolytic polymerization, or it can also apply and form it on a substrate (refer to Appl.Phys.Lett., 60 volumes, 2711 pages, and 1992). The above-mentioned conductive layer can also carry out a laminating by different matter. Although the thickness of conductive-layer 2a changes with transparency to need, when transparency is needed, it is desirable for the permeability of the light to penetrate 80% or more preferably 60% or more, and 5-1000nm of thickness is usually about 10-500nm preferably in this case. When opaque and good, even when conductive-layer 2a is the same as that of a substrate 1, it is good.

[0012] In the example shown in drawing 1 , conductive-layer 2a plays the role of a hole injection as an anode plate (anode). On the other hand, conductive-layer 2b plays the role which pours an electron into the organic luminous layer 4 as cathode (cathode). Although the material used as conductive-layer 2b can use the material for [aforementioned] conductive-layer 2a, in order to perform an electron injection efficiently, the low metal of a work function is desirable and suitable metals or those alloys, such as tin,

magnesium, an indium, aluminum, and silver, are used. The thickness of conductive-layer 2b is usually the same as that of conductive-layer 2a. Moreover, although not shown in drawing 1 , the still more nearly same substrate as a substrate 1 can also be prepared on conductive-layer 2b. However, at least one side of conductive layers 2a and 2b needs the good thing of transparency as an EL element. From this, as for one side of conductive layers 2a and 2b, it is desirable that it is 10-500nm thickness, and a good thing of transparency is desired.

[0013] Although the electron hole transporting bed 3 is formed on conductive-layer 2a, as an electron hole transportation material, the hole-injection efficiency from conductive-layer 2a is high, and it is required to be the material which can convey the poured-in electron hole efficiently. For that purpose, ionization potential is small, moreover, hole mobility is large, it excels in stability further, and it is required that it should be hard to generate the impurity used as a trap at the time of manufacture and use.

[0014] As such an electron hole transportation compound, for example JP,59-194393,A, Are indicated by U.S. Pat. No. 4,175,960, U.S. Pat. No. 4,923,774, U.S. Pat. No. 5,047,687, etc. N, N'-diphenyl - N, N' - (3-methylphenyl) -1, the 1'-biphenyl -4, a 4'-diamine, A 1 and 1'-screw (4-G p-tolylamino phenyl) cyclohexane, Aromatic-amine system compounds, such as a 4 and 4'-screw (N-(1-naphthyl)-N-phenylamino) biphenyl, The hydrazone compound indicated by JP,2-311591,A, the silazane compound indicated by the U.S. Pat. No. 4,950,950 official report, a Quinacridone compound, etc. are mentioned. These compounds may be used independently, and you may use them if needed, mixing respectively. In addition to the above-mentioned compound, polymeric materials, such as a polyvinyl carbazole and polysilane (refer to Appl.Phys.Lett., 59 volumes, 2760 pages, and 1991), are mentioned.

[0015] The above-mentioned organic electron hole transportation material forms the electron hole transporting bed 3 by carrying out a laminating on the aforementioned conductive-layer 2a by the applying method or the vacuum deposition method. In an application, the application solution which added additives, such as a binder resin which does not become a hole trap according to one sort or two sorts or more, and the need about an organic electron hole transportation compound, and application nature improvement agents, such as a leveling agent, and dissolved is adjusted, and it applies on conductive-layer 2a by methods, such as the spin coat method, and it dries and the organic electron hole transporting bed 3 is formed. A polycarbonate, a polyarylate, polyester, etc. are mentioned as a binder resin. Since it will reduce hole mobility if a binder resin has many additions, its fewer one is desirable and its 50 or less % of the weight is desirable.

[0016] After in the case of a vacuum deposition method usually paying organic electron hole transportation ingredients to the crucible installed in the vacuum housing and exhausting the inside of a vacuum housing with a suitable vacuum pump at about 10 to 6 Torrs, a crucible is heated, electron hole transportation material is evaporated, and a layer is formed on the substrate which faced each other with the crucible and was placed. When forming an organic electron hole transporting bed, it is still more possible as an acceptor to dope the metal complex of an aromatic carboxylic acid and/or a metal salt (to refer to JP,4-320484,A), a benzophenone derivative and a thio benzophenone derivative (to refer to Japanese Patent Application No. No. 106977 [four to]), and fullerene (to refer to Japanese Patent Application No. No. 144479 [four to]) by 10-3 to 10% of the weight of concentration, to make the electron hole as a free carrier generate, and to consider as a low-battery drive.

[0017] 10-300nm of thickness of the electron hole transporting bed 3 is usually 30-100nm preferably. Thus, in order to form a thin film uniformly, a vacuum deposition method is used well. As a material of the electron hole transporting bed 3, it is also possible to use inorganic material instead of an organic compound. The conditions required of inorganic material are the same as an organic electron hole transportation compound.

[0018] As inorganic material used for the electron hole transporting bed 3, p type hydrogenation amorphous silicon, p type hydrogenation amorphous carbonization silicon, p type hydrogenation microcrystal nature carbonization silicon or p type zinc sulfide, p type zinc selenide, etc. are mentioned. These inorganic electron hole transporting beds are formed of CVD, a plasma CVD method, a vacuum deposition method, a spatter, etc. 10-300nm is usually 30-100nm preferably like [the thickness of an inorganic electron hole

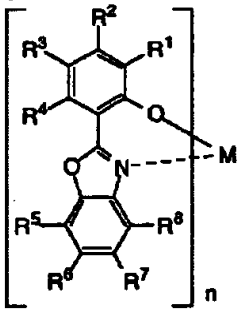
transporting bed] an organic electron hole transporting bed.

[0019] Although the organic blue luminous layer 4 is formed on the electron hole transporting bed 3, the organic blue luminous layer 4 is formed from the compound which can convey efficiently the electron poured in from cathode in inter-electrode [which was able to give electric field] in the direction of an electron hole transporting bed. As a compound used for the organic blue luminous layer 4, the electron-injection efficiency from conductive-layer 2b is high, and it is required to be the compound which can convey the poured-in electron efficiently. For that purpose, to be the compound which the impurity which an electron affinity is large, and electron mobility is moreover large, is further excellent in stability, and serves as a trap cannot generate easily at the time of manufacture and use is demanded. Moreover, the role which brings about blue luminescence in the case of the reunion of an electron hole and an electron is also ********. Furthermore, it is also important to give a uniform thin film configuration in respect of the stability of an element.

[0020] Oxazole metal complex expressed with the following general formula as a material which fulfills such conditions (refer to Japanese Patent Application No. No. 127452 [five to]);

[0021]

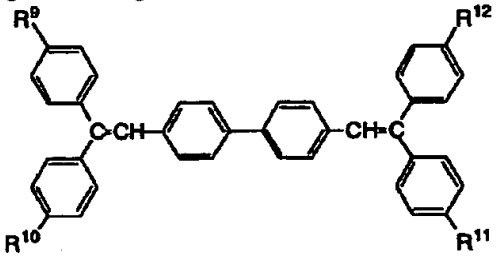
[Formula 1]



[0022] the inside of a formula, R1, or R8 -- each -- independent -- a hydrogen atom and a halogen atom -- An alkyl group, an aralkyl machine, an alkenyl machine, an allyl group, a cyano group, the amino group, An amide group, an alkoxy carbonyl group, a carboxyl group, an alkoxy group, the aromatic-hydrocarbon machine or aromatic heterocycle machine which may have the substituent is shown, M shows Be, Zn, Cd, aluminum, Ga, In, Sc, Y, Mg, calcium, Sr, Co, Cu, or nickel, and n is the integers from 1 to 3 JISUCHIRIRU benzene derivative shown in the following structure expression (refer to the Chemical Society of Japan, 1162 pages, 1992; application physics, 62 volumes, 1015 pages, and 1993);

[0023]

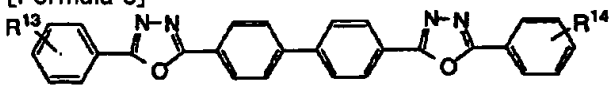
[Formula 2]



[0024] (-- the inside of a formula, R9, or R12 -- each -- alkyl groups, such as a hydrogen atom, a methyl group, and t-butyl, etc. are shown independently OKISA diazole derivative (refer to Chemical Society of Japan, 1540-page, and 1991); shown in), a styryl amine content polycarbonate (refer to Appl.Phys.Lett., 61 volumes, 2503 pages, and 1992), and the following structure expression

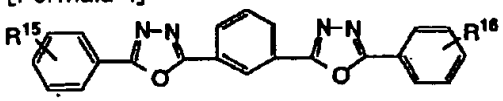
[0025]

[Formula 3]



[0026] (— the inside of a formula, and R13 and R14 — each — alkyl groups, such as t-butyl and cyclohexyl, a cycloalkyl machine, etc. are shown independently) and [0027]

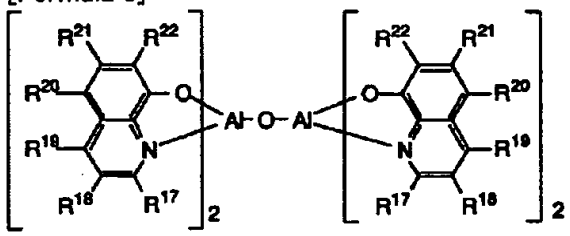
[Formula 4]



[0028] (— the inside of a formula, and R15 and R16 — each — alkyl groups, such as t-butyl and a dimethylamino machine, an alkylamino machine, etc. are shown independently), azomethine zinc complex (refer to Jpn.J.Appl.Phys., 32 L 511 page, and 1993), and aluminum complex [that is shown in the following structure expression] (refer to JP,5-198377,A and JP,5-214332,A);

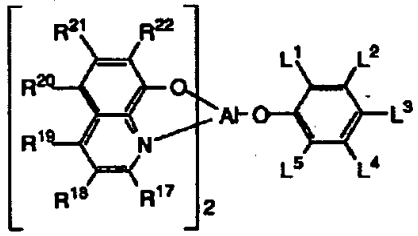
[0029]

[Formula 5]



[0030] (— the inside of a formula, R17, or R19 — each — independent — alkyl groups, such as a hydrogen atom and a methyl group, R20, or R22 — each — a hydrogen atom, a halogen atom, alpha-halo alkyl group, alpha-haloalkoxy machine, an amide group, a carbonyl group, a sulfonyl machine, carbonyloxy group, an oxy-carbonyl group, etc. are shown independently) and [0031]

[Formula 6]



[0032] (the inside of a formula, L1, or L5 — each — independently, a hydrogen atom and the hydrocarbon group of carbon numbers 1-12 are shown, and it may join together mutually and L1, L2, and L2 and L3 may form the ring) etc. — it is mentioned 5-200nm of thickness of the organic blue luminous layer 4 is usually 10-100nm preferably.

[0033] Although an organic luminous layer can also be formed by the same method as an organic electron hole transporting bed, a vacuum deposition method is usually used. While raising the luminous efficiency of the above-mentioned blue luminous layer, it is the purpose which makes the light filter for blue adjust an emission spectrum, and it is also effective to dope the blue fluorochrome which has the quantum yield of high fluorescence by making the above-mentioned blue luminescent material into host material (J. to refer to Appl.Phys., 65 volumes, 3610 pages, and 1989). As a blue fluorochrome to dope, an anthracene, a perylene, a coronene, A benzopyrene, a benzo chrysene, a benzo anthracene, a benzo naphthacene, Fused aromatic ring compounds, such as a picene, pen TAFEN, HEKISASEN, and ANTAN Indanthrene, A coumarin 440 (7-amino-4-methyl coumarin), a coumarin 2 (4, 6-dimethyl-7-ethyl coumarin), A coumarin 339, a coumarin 47 (7-diethylamino-4-methyl coumarin), A coumarin 466 (7-diethylamino coumarin), a coumarin 138 (7-dimethylamino cyclo PENTA [c] coumarin), Coumarin compounds, such as a coumarin 4 (7-hydroxy-4-methyl coumarin) and a coumarin 480 (2, 3, 5, 6-1H, 9, 9a, a 4H-tetrahydro-8-methyl kino RIJINO-<1-gh> coumarin), An acridone, 4, and 4'-screw (x, y-dicyano styryl) biphenyl, Quinolone -2 compounds, such as tetrapod phenyl butadiene and 7-dimethylamino-1-methyl-4-trifluoromethyl quinolone,

AZAKINORON compounds, such as 7-dimethylamino-1-methyl-4-trifluoromethyl-8-AZAKINORON, Styryl benzenoid, such as 1 and 4-screw [4-[5-(4-biphenylyl)-2-oxazolyl] styryl} benzene, Pyrazoline compounds, such as a benzofuran compound [, such as a 1 and 3-diphenyl iso benzofuran], 1, and 5-diphenyl-3-styryl-2-pyrazoline, 2-amino -Pteridine compounds, such as 6, the 7-dimethyl -3, and 4-dihydropteridine-4-ON, are mentioned. The amount in which these blue fluorochromes are doped by the aforementioned host material has the desirable 10-3-10-mol range of %.

[0034] The organic green luminous layer 5 is formed on the organic blue luminous layer 4. Like the material used for an organic blue luminous layer as a compound used for the organic green luminous layer 5, the electron-injection efficiency from conductive-layer 2b is high, and it is required to be the compound which can convey the poured-in electron efficiently. For that purpose, to be the compound which the impurity which an electron affinity is large, and electron mobility is moreover large, is further excellent in stability, and serves as a trap cannot generate easily at the time of manufacture and use is demanded. Moreover, the role which brings about green luminescence in the case of the reunion of an electron hole and an electron is also ********. Furthermore, it is also important to give a uniform thin film configuration in respect of the stability of an element.

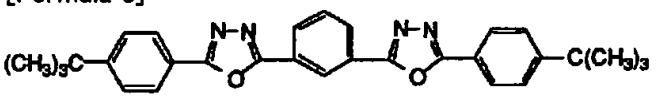
[0035] As a material of an organic green luminous layer, metal complexes (refer to JP,59-194393,A, Jpn.J.Appl.Phys., 32 L 514 pages, and 1993), such as an aluminum complex of 8-hydroxyquinoline, a NAFUTARU imide derivative (J. Electrochem.Soc., 139 volumes, 3610 pages, 1992), a thiadiazolo pyridine derivative (refer to JP,3-37292,A), a pyrrolo pyridine derivative (refer to JP,3-37293,A), a NAFUCHI lysine derivative (refer to JP,3-203982,A), etc. are mentioned. These compounds may be used independently, and you may use them if needed, mixing respectively.

[0036] 5-200nm of thickness of the organic green luminous layer 4 is usually 10-100nm preferably. Although an organic green luminous layer can also be formed by the same method as an organic electron hole transporting bed, a vacuum deposition method is usually used. It is required for the above-mentioned organic green luminous layer to dope partially the red fluorochrome which has the high quantum yield which emits light on the wavelength of 600nm or more in the whole layer, and to make the filter for red adjust it. Although coumarin coloring matter, fused aromatic ring coloring matter, merocyanine coloring matter, phthalocyanine dye, xanthin coloring matter, an acridine dye, azine coloring matter, etc. are mentioned as a red fluorochrome used for this purpose, a 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM), phenoxazone 9, and phenoxazone 660 grade are mentioned preferably. It can dope to field 5b which touched conductive-layer 2b as shown in drawing 2 as a method of doping these red fluorochromes partially to the above-mentioned green luminous layer, or as shown in drawing 3 , it can dope to field 5c which touches the blue luminous layer 4, or it is possible to dope to 5f of fields inside a green luminous layer, as shown in drawing 4 . The amount in which these red fluorochromes are doped by the aforementioned host material has the desirable 10-3-10-mol range of %.

[0037] While raising the luminous efficiency of the above-mentioned green luminous layer, it is the purpose which makes the light filter for green adjust an emission spectrum, and it is also effective to dope the green fluorochrome which has the quantum yield of high fluorescence by making the above-mentioned green luminescent material into host material (J. to refer to Appl.Phys., 65 volumes, 3610 pages, and 1989). In this case, as for the field where a green fluorochrome is doped, it is desirable that it is the field where the above-mentioned red dyes are not doped. As a green fluorochrome to dope, 3-(2'-benzo MIDAZORIRU)-7-N and N-diethylamino coumarin (coumarin 535), A 3-(2-benzothiazolyl)-7-diethylamino coumarin (coumarin 540), 2, 3, 5, 6-1H, 9, 9a, a 4H-tetrahydro-8-trifluoromethyl kino RIJINO-<1-gh> coumarin (coumarin 540A), A 3-(5-chloro-2-benzothiazolyl)-7-diethylamino coumarin (coumarin 34), A 4-trifluoromethyl-piperidino [3 and 2-g] coumarin (coumarin 340), An N-ethyl-4-trifluoromethyl-piperidino [3 and 2-g] coumarin (coumarin 355), An N-methyl-4-trifluoromethyl-piperidino [2 and 3-h] coumarin, 9-cyano -1, 2 and 4, 5-3H, 6H, and 10H-tetrahydro -- coumarin compounds, such as -1-benzo PIRANO [9, 9a1-gh] kino lysine-10-ON (coumarin 337), -- Xanthin coloring matter, such as 2 and 7-dichloro full ORESEN, a tetracene, a Quinacridone compound, etc. are mentioned. The amount in which these green fluorochromes are doped by the above-mentioned host material has the desirable 10-3-10-mol range of %.

[0038] In this invention, since it has the field where the laminating of the organic luminous layer is carried out to the turn of a blue luminous layer and a green luminous layer from the electron hole transporting-bed side as mentioned above, and the aforementioned green luminous layer contains a red fluorochrome, while each luminescence of blue, green, and red can be made to perform efficiently, blue, green, and each red luminescence intensity can be adjusted, and the balance of the white light can also be adjusted. Furthermore by the above-mentioned lamination of an organic thin film, the luminescence property which is stabilization and was stabilized to crystallization etc. for a long period of time is brought about.
[0039] The thing of lamination as shown below is mentioned as structure of the organic electroluminescence devices of this invention.
[0040]
[Table 1] an anode plate / an electron hole transporting bed / organic blue luminous layer / organic green luminous layer / cathode -- anode plate / electron hole transporting-bed / organic blue luminous layer / organic green luminous layer/-- an electronic transporting bed / cathode anode plate / electron hole transporting bed / organic blue luminous layer / organic green a color luminous layer / volume phase / cathode anode plate / electron hole transporting bed / organic one -- in the blue lamination a luminous layer / organic green luminous layer / electronic transporting bed / volume phase / cathode above-mentioned, an electronic transporting bed is for improving the efficiency of element further, and a laminating is carried out on an organic luminous layer It is required for the compound used for this electronic transporting bed that the electron injection from cathode should be easy and electronic transport capacity should be still larger. As such an electronic transportation material, it is [0041], for example.
[Formula 7]

[0042]
[Formula 8]



[0043] The system (refer to Appl.Phys.Lett., 61 volumes, 2793 pages, and 1992) which distributed the OKISA diazole derivative (refer to Appl.Phys.Lett., 55 volumes, 1489 pages, 1989;Jpn.J.Appl.Phys., 31 volumes, 1812 pages, and 1992) of ** and them to resins, such as PMMA, or n type hydrogenation amorphous carbonization silicon, n type zinc sulfide, n type zinc selenide, etc. are mentioned. 5-200nm of thickness of an electronic transporting bed is usually 10-100nm preferably.
[0044] Moreover, in the above-mentioned lamination, a volume phase is for raising contact in cathode and an organic layer, and, similarly an aromatic diamine compound (refer to Japanese Patent Application No. No. 48075 [five to]), a Quinacridone compound (refer to Japanese Patent Application No. No. 116204 [five to]), a naphthacene derivative (refer to Japanese Patent Application No. No. 116205 [five to]), an organic silicon compound (refer to Japanese Patent Application No. No. 116206 [five to]), an organic phosphorous compound (refer to Japanese Patent Application No. No. 116207 [five to]), etc. are mentioned.
[0045] 2-100nm of thickness of a volume phase is usually 5-30nm preferably. instead of preparing a volume phase -- the near cathode interface of an organic luminous layer and an electronic transporting bed -- the above-mentioned volume phase material -- more than 50 mol % -- you may prepare the field to include In addition, it is also possible to carry out a laminating to the order of conductive-layer 2b, the organic luminous layer 4, the electron hole transporting bed 3, and conductive-layer 2a on structure contrary to drawing 1 , i.e., a substrate, and at least one side is able to prepare the organic electroluminescence devices of this invention between two substrates with high transparency, as mentioned above. Similarly, it is also possible to carry out a laminating to structure contrary to drawing 2 - drawing 4 .
[0046] For producing a full color display device, the light filter which has blue, green, and a light-

transmission property corresponding to each red color is prepared using the organic electroluminescence devices which carry out white luminescence of this invention. The reappearance range and color purity of a color as a display device are decided by the property of this light filter. It seems that the structure of the organic electroluminescence devices of a full color display where either of the patterns was equipped with the light filter is shown in drawing 5 although there are a stripe and both patterns of a mosaic as a pattern of a light filter.

[0047] In the element structure shown in drawing 5 , each light filters 12, 13, and 14 are formed between a glass substrate 11 and the transparent electric conduction electrode 16 (it abbreviates to ITO an indium stannic-acid ghost and the following) which is an anode plate. White luminescence from organic electroluminescence devices emits light by the pattern of RGB through each light filters 12, 13, and 14 after penetrating ITO. As a method of a light filter, although there are dyeing, pigment-content powder, electrodeposition, printing, etc., when it thinks from thermal resistance, a pigment-content powder type is desirable. Moreover, the interference filter of an inorganic system is sufficient. The polyimide which distributed carbon as a black matrix 15, a chrome oxide, etc. are mentioned. The display quality equipped with the contrast which was excellent by establishing a black matrix is attained. It is possible to maintain the color balance of white luminescence by controlling the driver voltage of the light-emitting part corresponding to RGB, or changing each luminescence area.

[0048] The drive method of the organic electroluminescence devices the full color display equipped with the above-mentioned light filter has a simple matrix drive and an active-matrix drive. In a simple matrix drive, element structure becomes what was shown in drawing 5 . An active-matrix drive is needed for the mass display purpose, the active-matrix circuit which consists of TFT and a capacitor is needed corresponding to each light filter, and an active-matrix circuit is formed on the same substrate as a light filter and organic electroluminescence devices in this case.

[0049] It is the method which chooses the organic electroluminescence panel of one line of this invention at a time in the direction of X to the pixel which consists of organic electroluminescence devices arranged at the matrix of XY, gives the status signal of each pixel from the electrode of the direction of Y, the selection signal of one line of the direction of X is operated at a time, takes a round, and displays a full screen. In this panel, a memory is given on the circuit of each pixel. It is because the display which a pixel will emit light and continued as the whole screen only at the moment of being chosen cannot be performed only by passing current only at the time of selection (state where the status signal is given by setting the scanning electrode of a certain pixel to being turned on) unlike the case of liquid crystal. Then, the memory for taking a round of a screen from the time of selection, and maintaining a display state during the time of the next selection is needed on a circuit. And it considers as the circuit in which a current drive is possible. Specifically as compared with the drive circuit for liquid crystal, the current density which flows for an element usually becomes 1000 or more times.

[0050] Although the above is the function of a fundamental circuit, it is further taken into consideration that contrast is fully still larger as a display panel, that the numerical aperture of a screen is large, that there is no cross talk, etc. The active-matrix drive circuit which becomes drawing 6 from the TFT (TFT) and the capacitor for one light-emitting part is shown. In this circuit, it consisted of two TFT (TFT1, TFT2) and one capacitor (C) for every pixel, and current drive and memory nature are realized. Although driving signals have two electrodes (a SCAN electrode, DATA electrode) and it is similar with the object for liquid crystal, there is a COM electrode as an object for current supply sources, and it differs in that voltage is always impressed.

[0051] Operation of an element is explained below. Although TFT is expressed as FET on the circuit diagram of drawing 6 , fundamentally, TFT is MOS-FET, and similar similar structure and operation, and can perform source drain inter-electrode switching with gate potential. How to give the signal for a drive chooses for every line, and gives the signal of ON or OFF for every pixel in the selected line. The electrode for choosing is a SCAN electrode and the electrode which gives a signal is a DATA electrode. Now, when a selection state (input signal of a SCAN electrode), i.e., a SCAN signal, is HIGH, TFT1 will be in ON state and the potential of a bipolar electrode FE will be set to HIGH with LOW, if it is LOW, if a DATA signal is

HIGH. Therefore, if a DATA signal is HIGH, TFT2 is set to being turned on and output potential (potential of a pixel electrode) serves as HIGH. Moreover, if a DATA signal becomes LOW, TFT2 will be set to being turned off and output potential will serve as LOW. Then, although TFT1 is set to being turned off when a SCAN signal becomes LOW, i.e., the state where it does not choose, even if the potential of a bipolar electrode FE is held by Capacitor C, and it does not change but a DATA signal changes, the state of output potential does not change. It is a time of the signal with which the lines which contain this pixel again differed before by being set to HIGH in the selection state, i.e., a SCAN signal, being given to a DATA electrode that output potential changes. By this circuit, even if it is a current drive type, the drive of an active matrix is attained.

[0052] As a material of TFT used for an active-matrix circuit, amorphous silicon (a-Si) and polycrystal silicon (poly-Si) and a cadmium selenide (CdSe) are mentioned. As TFT structure, what is called reverse stagger type is adopted preferably. As a typical example, a-SiTFT of reverse stagger type structure is shown in drawing 7 . a-SiTFT is formed on a glass substrate 21. As a gate electrode 22, Mo, Ta, aluminum, Cr(s), those cascade screens or alloys, etc. are used. A gate electrode is usually formed of an electron-beam-evaporation method or a spatter. As a gate insulator layer 23, a silicon nitride (SiNx) is used and the laminating of the i type a-Si layer 24 and the n+ type a-Si layer 25 is carried out on it. A silicon nitride (SiNX), an i type a-Si layer, and n+ A type a-Si layer is usually continuously formed by the plasma CVD method. n+ After forming an aperture in the type a-Si layer 25, the source and the drain electrodes 26a and 26b are formed. The source and the metal same as a drain electrode as a gate electrode are used. In above-mentioned a-SiTFT, induction of the charge is carried out to an i type a-Si semiconductor layer front face by gate potential, and the existence of the charge performs source drain inter-electrode switching. n+ Type a-Si is a contact layer for making movement of the charge to an electrode smooth.

[0053] A capacitor and an electrode intersection are made into the structure which can be formed simultaneously with TFT production using the insulator layer for TFT. Since a capacitor is formed between the COM electrodes of constant potential, it serves as circuitry strong against a noise. The cross-section structure of the example of an active-matrix circuit formed on organic electroluminescence devices and the same substrate at drawing 8 is shown. An active-matrix circuit portion (TFT32 and capacitor 33) is covered with an insulating layer 36. ITO35 which is a transparent electrode is formed on the light filter 34, on it, the laminating of the electron hole transporting bed and the organic luminous layer which are the portion 37 of the organic layer of organic electroluminescence devices is carried out, and cathode 38 is formed further. The above-mentioned insulating layer 36 is formed in order that a leakage current may prevent flowing or connecting too hastily between the source / drain electrode of TFT, and cathode. What has isolation voltage possible [patterning by the photolithography] as a material used for the above-mentioned insulating layer 36 and sufficient is usable, as an example, a silicon oxide, a silicon nitride, etc. are mentioned and these insulator layers can be formed by CVD, the plasma CVD method, the spatter, the vacuum deposition, etc. It is possible to form the above-mentioned insulating layer using a photopolymer except inorganic material, and only the process that carries out patterning of the usual photoresist in this case is required, and it is simple. Moreover, considering as a black matrix is also possible by using the polyimide which contained carbon in the portion of this insulating layer. Patterning of cathode [as / in the matrix structure indicated until now] is not required of the example shown in drawing 8 , and formation of cathode 38 and the organic layer 37 is good at whole surface uniform membrane formation. Therefore, after forming the organic luminous layer 37, passing through the photolithography process which gives a damage to an organic luminous layer is avoided, and the whole process is also simplified.

[0054] The example of plane configuration of an ITO pixel electrode and an active-matrix portion is shown in drawing 9 . In a full color display, the light filter is prepared between each ITO electrode and the glass substrate, and, as for the array of this light filter, a stripe array, a mosaic array, a delta array, etc. are mentioned. In the organic electroluminescence devices of the above active-matrix drives, it is controlling the driver voltage of the light-emitting part corresponding to RGB, or changing each luminescence area, and it is possible to maintain the color balance of white luminescence.

[0055] in this invention, by carrying out the laminating of a blue luminous layer and the green luminous

layer as an organic luminous layer of organic electroluminescence devices, and making a green luminous layer contain a red fluorochrome, stable and efficient white luminescence is enabled, a full color display device can be produced by combining with a light filter, and it is further based on an active drive by combining with an active-matrix circuit -- highly minute and a mass full color display are possible.

[0056]

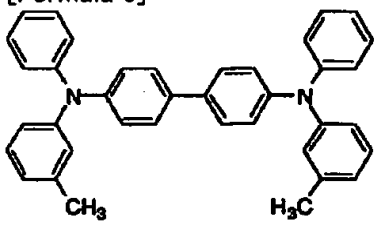
[Example] Next, although a synthetic example and an example explain this invention still more concretely, this invention is not limited to the publication of the following examples, unless the summary is exceeded. The organic electroluminescence devices which have the structure shown in example 1 drawing 2 were produced by the following methods.

[0057] It exhausted using the oil diffusion pump until it installed in the vacuum evaporation system and the degree of vacuum in equipment was set to 2x10 to 6 or less Torrs, after ultrasonic cleaning and pure water performed what deposited 120nm of indium stannic-acid ghost (ITO) transparent electric conduction films on the glass substrate by rinsing and isopropyl alcohol and the acetone performed dryness, and UV / ozone washing with ultrasonic cleaning and dryness nitrogen.

[0058] N, N'-diphenyl which are shown below as a material of the organic electron hole transporting bed 3 - N, N' - (3-methylphenyl) -1, the 1'-biphenyl -4, and the 4'-diamine (H1) were put into the ceramic crucible, it heated at the tantalum line heater around a crucible, and vacuum evaporationo was performed.

[0059]

[Formula 9]

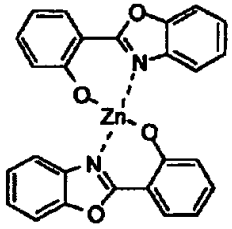


(H 1)

[0060] The temperature of the jar which gets at this time was controlled in 130-150 degrees C. The degree of vacuum at the time of vacuum evaporationo is 1.9 - 1.7x10-6Torr, and obtained the organic electron hole transporting bed 3 of 60nm of thickness by the 0.01-0.35nm [/second] evaporation rate. Next, vacuum evaporationo was performed for the oxazole complex (E1) of the zinc shown below as a material of the organic blue luminous layer 4 similarly on the above-mentioned organic electron hole transporting bed 3.

[0061]

[Formula 10]

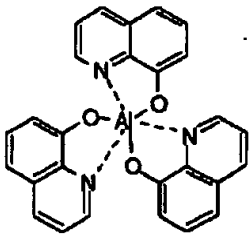


(E 1)

[0062] The temperature of the jar which gets at this time was controlled in 200-205 degrees C. The degree of vacuum at the time of vacuum evaporationo was [0.15-0.25nm /and the thickness of 1.5x10-6Torr and the evaporation rate] 30nm a second. Next, vacuum evaporationo was performed for 8-hydroxyquinoline complex (E2) of the aluminum shown below as a material of the organic green luminous layer 5 similarly on the above-mentioned organic blue luminous layer 4.

[0063]

[Formula 11]

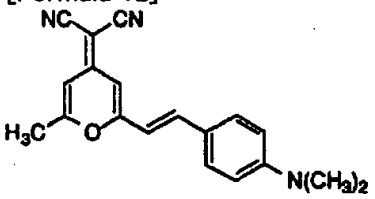


(E 2)

[0064] The temperature of the jar which gets at this time was controlled in 260-265 degrees C. The degree of vacuum at the time of vacuum evaporationo formed 1.5x10-6Torr on 0.1-0.18nm [/second] vacuum evaporationo conditions, and the evaporation rate formed first organic [of 150nm of thickness] green luminous layer 5a. Next, the red fluorochrome which is shown below simultaneously with 8-hydroxyquinoline complex of the above-mentioned aluminum, A 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM) (R1) is evaporated from the jar which was heated at 100-105 degrees C and which gets independently. a red fluorochrome (R1) — 8-hydroxyquinoline complex (E2) of aluminum UNIMU — two-mol % — contained luminous layer 5b was formed

[0065]

[Formula 12]



(R 1)

[0066] Finally the alloy electrode of 2 yuan of magnesium and silver was deposited by 150nm of thickness by the simultaneous vacuum deposition as cathode. As for vacuum evaporationo, the film with which gloss has 4x10-6Torr and vacuum evaporationo time in 4 minutes and 30 seconds was obtained using the molybdenum boat, as for the degree of vacuum. The atomic ratio of magnesium and silver was 10:1.5. Thus, when the direct current voltage of the minus to plus, and magnesium and a silver-alloy electrode (cathode) was impressed to the ITO electrode (anode plate) of the produced organic electroluminescence devices, this element showed uniform white luminescence. The luminescence property of this element is shown in Table -1, and an emission spectrum is respectively shown in drawing 10 . Crossing this emission spectrum to a 400-700nm large light field, the above-mentioned element has full color display capacity. The chromaticity coordinate of this element for which it asked from this emission spectrum was x=0.335;y=0.415.

[0067] Next, the result which separated the color of white luminescence from this element using the light filter is shown in Table -2. The used light filters are Fuji Photo Film 9 [SP-] (for blue), SP-10 (for green), and SP-11 (for red), and show the spectral characteristic of each filter to drawing 11 . As balance of each color of a full color display, it is blue:green:red =7.7:65.8:25.6 and it is satisfactory by taking adjustment with a light filter to perform a full color display at all. Moreover, the luminescence brightness of each color can be further raised by using a light filter with a still larger light transmittance from what was shown in drawing 11 . The CIE chromaticity coordinate of the above-mentioned element and the coordinate of the above-mentioned light filter are shown in drawing 12 . It turns out that it is close to the ideal white luminescence W (x=0.333;y=0.333). The balance of white luminescence from the above-mentioned element does not have a dependency over driver voltage, and stable white luminescence was obtained.

[0068] The organic electroluminescence devices which have the structure shown in example 2 drawing 4 were produced by the following methods. Like the example 1, after forming the organic electron hole transporting bed 3 and the organic blue luminous layer 4, 10nm vacuum evaporationo of the 8-hydroxyquinoline complex (E2) of aluminum was carried out, and the laminating of the organic green luminous layer 5e was carried out on the above-mentioned organic blue luminous layer 4. next, 8-

hydroxyquinoline complex (E2) and the red fluorochrome (R1) of the above-mentioned aluminum -- an example 1 — the same -- carrying out — simultaneous vacuum evaporationo — carrying out — a red fluorochrome (R1) — 8-hydroxyquinoline complex (E2) of aluminum UNIMU — two-mol % — contained luminous layer 5e was formed by 10nm of thickness Then, 5g of organic green luminous layers which consist of a 8-hydroxyquinoline complex (E2) of aluminum UNIMU was again deposited by 10nm of thickness. Finally the alloy electrode of 2 yuan of magnesium and silver was deposited by 150nm of thickness by the simultaneous vacuum deposition as cathode. As for vacuum evaporationo, the film with which gloss has 4x10-6Torr and vacuum evaporationo time in 4 minutes and 30 seconds was obtained using the molybdenum boat, as for the degree of vacuum. The atomic ratio of magnesium and silver was 10:1.5.

[0069] Thus, the luminescence property of the produced element is shown in Table -1. A CIE chromaticity coordinate is x=0.259;y=0.318 (drawing 12), and shows the result which separated the color of white luminescence from this element using the light filter like the example 1 in Table -2.

The organic electroluminescence devices of the structure shown in drawing 2 like an example 1 were produced except having used the phenoxazone 660 (R2) shown below as an example 3 red fluorochrome (R2).

[0070]

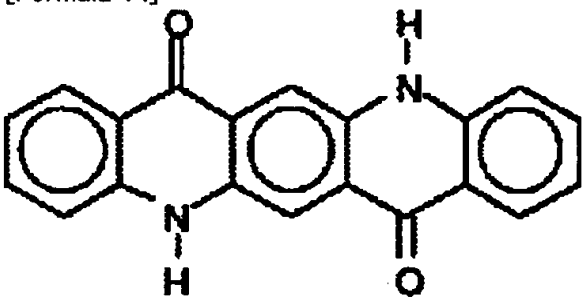
[Formula 13]

[0071] The luminescence property of this element is shown in Table -1. A CIE chromaticity coordinate is x=0.297;y=0.318 (drawing 12), and shows respectively the result which separated the color of white luminescence from this element using the light filter like the example 1 in Table -2.

the green fluorochrome and Quinacridone (G1) which are shown in example 4 organic green luminous layer 5a below — 0.4-mol % — the organic electroluminescence devices shown in drawing 2 like an example 1 were produced except having made it contain

[0072]

[Formula 14]



(G 1)

[0073] The luminescence property of this element is shown in Table -1, and a color-separation property is respectively shown in Table -2.

the green fluorochrome and coumarin 540 (G1) which are shown in example 5 organic green luminous layer 5a below — 1.2-mol % — the organic electroluminescence devices shown in drawing 2 like an example 1 were produced except having made it contain

[0074]

[Formula 15]

[0075] The luminescence property of this element is shown in Table -1, and a color-separation property is respectively shown in Table -2. It is possible to produce a white light emitting device with full color display capacity by controlling the amount of each thickness of an organic blue luminous layer and an organic green luminous layer and the green fluorochrome contained on each class, and a red fluorochrome so that clearly from the example 1 shown above - an example 5.

[0076]

[Table 2]

表－1

素子	最大輝度 [cd／m^2]	V_{100} [V]	発光効率 [lm／W]	L／J [cd／A]
実施例1	2100	9	0.27	0.83
実施例2	630	13	0.06	0.25
実施例3	700	13	0.05	0.28
実施例4	2650	10	0.28	1.05
実施例5	3860	9	0.46	1.51

V_{100}：輝度が100 [cd／m^2]となる電圧
発光効率：実用輝度(100 cd／m^2)での値
L／J：輝度－電流密度特性を直線で近似した時の傾きで、量子効率に対応した量

[0077]

[Table 3]

表－2

素子	測定電圧 [V]	白色輝度 [cd／m^2]	色分解輝度[cd／m^2] B	G	R
実施例1	12	770	7.3	164	45
実施例2	14	320	6.3	67	16
実施例3	17	300	4.0	65	18
実施例4	12	380	1.9	85	20
実施例5	12	790	4.4	200	42

[0078] The result of the luminescence property after saving just behind production of the element produced in the example 6 example 1 and in a vacuum is shown in Table -3. The preservation stability of the element which the remarkable rise of driver voltage is not seen, does not have decline in luminous efficiency, either, and was stabilized was acquired.

[0079]

[Table 4]

表－3

保存時間 [日]	最大輝度 [cd／m^2]	V_{100} [V]	発光効率 [lm／W]	L／J [cd／A]
0	2100	9	0.27	0.83
14	2210	10	0.28	0.91
28	2170	10	0.29	0.88
61	2220	11	0.33	0.97

[0080]

[Effect of the Invention] Since an organic luminous layer moreover has the lamination which used the specific compound, when according to the organic electroluminescence devices of this invention an anode plate (anode), an electron hole transporting bed, an organic luminous layer, and cathode (cathode) were prepared one by one on the substrate, and voltage is impressed by using both conductive layers as an

electrode, the white luminescence property stabilized for a long period of time can be acquired. Therefore, the organic electroluminescence devices of this invention can consider the application to the light source (for example, the light source of a copying machine, the back light light source of a liquid crystal display or instruments) and the plotting board which employed the feature as the field and field emitter of a flat-panel display (for example, the object for OA computers and a flat TV) efficiently, and a beacon light, and the technical value is large.

[Translation done.]
* NOTICES *
Japan Patent Office is not responsible for any
damages caused by the use of this translation.
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]
[Drawing 1] The type section view having shown one example of the organic electroluminescence devices of this invention.
[Drawing 2] The type section view having shown other examples of the organic electroluminescence devices of this invention.
[Drawing 3] The type section view having shown the example of others of the organic electroluminescence devices of this invention.
[Drawing 4] The type section view having shown another example of the organic electroluminescence devices of this invention.
[Drawing 5] The type section view having shown an example of the full color display device using the organic electroluminescence devices of this invention.
[Drawing 6] The active-matrix circuit diagram for the organic electroluminescence-devices drive of this invention.
[Drawing 7] The example of the TFT structure where it is used for the drive circuit of the organic electroluminescence devices of this invention.
[Drawing 8] The type section view having shown the example of organic electroluminescence devices equipped with the active-matrix circuit of this invention.
[Drawing 9] The TFT drive circuit plan of the organic electroluminescence devices of this invention.
[Drawing 10] The example of an emission spectrum of the organic electroluminescence devices of this invention.
[Drawing 11] The light-filter spectral characteristic used in the example.
[Drawing 12] The CIE chromaticity-coordinate view of luminescence of the organic electroluminescence devices of this invention.
[Description of Notations]
1 Substrate
2a, 2b Conductive layer
3 Electron Hole Transporting Bed
4 Organic Blue Luminous Layer
5 Organic Green Luminous Layer
5a, 5d Organic green luminous layer by which the red fluorochrome is not doped
5b, 5c, 5f Organic green luminous layer by which the red fluorochrome was doped

11, 21, 31 Glass substrate
12 Blue Light Filter
13 Green Light Filter
14 Red Light Filter
15 Black Smart RIKUSU
16 35 ITO (anode plate)
17 Organic Electroluminescence Layer
18 38 Cathode
22 Gate Electrode of TFT
23 SiNx Insulator Layer
24 I Layer A-Si
25 N+ Layer A-Si
26a Source electrode
26b Drain electrode
32 TFT
33 Capacitor for Accumulation
34 Light Filter
36 Insulating Layer for Active-Matrix Circuit Protection
37 Electron Hole Transporting Bed and Organic Luminous Layer

[Translation done.]

(19)日本国特許庁（JP）　(12)公開特許公報（A）　(11)特許出願公開番号
特開平7－142169
(43)公開日　平成7年(1995)6月2日

(51)Int.Cl.⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H05B 33/14				
33/22				

審査請求　未請求　請求項の数5　OL　（全 13 頁）

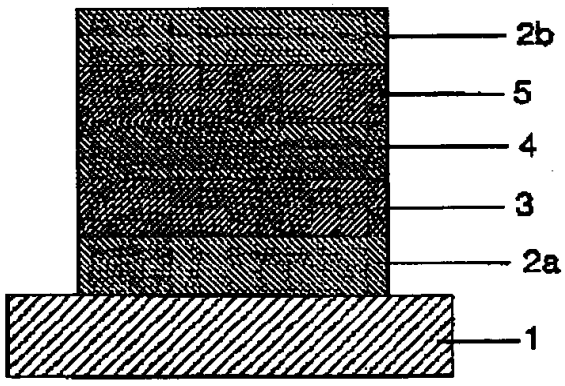
(21)出願番号　特願平5－285218

(22)出願日　平成5年(1993)11月15日

(71)出願人　000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72)発明者　佐藤　佳晴
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地　三菱化成株式会社総合研究所内
(74)代理人　弁理士：長谷川　曉司

(54)【発明の名称】　有機電界発光素子

(57)【要約】　（修正有）
【構成】　基板1上に、陽極及び陰極により挟持された正孔輸送層3及び有機発光層を少なくとも有する有機電界発光素子であって、有機発光層は正孔輸送層3側から青色発光層4、緑色発光層5を順に積層してなり、かつ、緑色発光層5は赤色蛍光色素を含有する領域を有することを特徴とする有機電界発光素子。
【効果】　長期間安定した白色発光特性を得ることができる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　基板上に、陽極及び陰極により挟持された正孔輸送層及び有機発光層を少なくとも有する有機電界発光素子であって、有機発光層は正孔輸送層側から青色発光層、緑色発光層を順に積層してなり、かつ、緑色発光層は赤色蛍光色素を含有する領域を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項２】　青色発光層が青色蛍光色素を含有する請求項１に記載の有機電界発光素子。

【請求項３】　緑色発光層が緑色蛍光色素を含有する請求項１に記載の有機電界発光素子。

【請求項４】　陽極又は陰極の少なくとも一方が光透過性であり、該光透過性電極の正孔輸送層又は有機発光層が形成されていない側の面にカラーフィルター層を設けた請求項１に記載の有機電界発光素子。

【請求項５】　同一基板上にアクティブマトリクス回路が設けてあることを特徴とする請求項４記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明は、有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物からなる発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【０００２】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光（ＥＬ）素子としては、無機材料のII－VI族化合物半導体であるＺｎＳ、ＣａＳ、ＳｒＳ等に、発光中心であるＭｎや希土類元素（Ｅｕ、Ｃｅ、Ｔｂ、Ｓｍ等）をドープしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したＥＬ素子は、

１）交流駆動が必要（５０～１０００Ｈｚ）、

２）駆動電圧が高い（～２００Ｖ）、

３）フルカラー化が困難（特に青色が問題）、

４）周辺駆動回路のコストが高い、

という問題点を有している。

【０００３】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたＥＬ素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるために電極からのキャリアー注入の効率向上を目的とした電極種類の最適化を行い、芳香族ジアミンからなる有機正孔輸送層と８－ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体からなる有機発光層を設けた有機電界発光素子の開発（Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．，５１巻，９１３頁，１９８７年参照）により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた電界発光素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされている。

【０００４】有機電界発光素子への大きな期待として、フルカラー表示素子への応用が挙げられる。有機電界発光素子を用いてフルカラー表示を行うには、２つの方法

2

が考えられる。一つは、青色、緑色、赤色の各発光部を平面状に配置する方法である。有機発光部をこのように配列する方法として、蒸着マスクで行うことが開示されているが（特開平３－１８７１９２号公報参照）、この方法では微細な配列パターンを形成したり、多数の表示部分をパターニングすることが困難である。フォトリソグラフィによるパターニングも考えられるが、有機電界発光素子に用いられる正孔輸送材料や発光材料が有機溶媒に可溶なために、フォトリソグラフィプロセスを繰り返して青、緑、赤色の各発光部を配列させることは非常に困難である。さらに、この方法の欠点としては、有機電界発光素子の発光の色純度が不十分なことも挙げられる。

【０００５】もう一つの方法として、白色発光素子からの光をカラーフィルターを用いて青、緑、赤の画素に分けることが考えられる。この方法では、白色発光する有機電界発光素子が必要であるが、従来のテトラフェニルブタジエン誘導体を用いた白色発光素子では発光特性が不十分であった（特開平４－８８０７９号公報、特開平５－９４８７５号公報参照）。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】前述のように、有機電界発光素子を用いてフルカラーの表示素子を作製するには白色発光をする有機電界発光素子とカラーフィルターの組合せにより達成するのが現実的と考えられるが、白色発光の有機電界発光素子には、

１）発光効率が低く、高輝度が得られない、

２）青、緑、赤色の各発光強度のバランスがとりにくい、

３）有機層の結晶化等の劣化により長期の安定性がない、

等の問題点が挙げられる。

【０００７】上述の理由から、白色発光の有機電界発光素子を用いたフルカラー表示素子は実用化のために多くの問題を抱えているのが実状である。

【０００８】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記実状に鑑み、発光輝度が高く、白色発光の色バランスをとり易く、かつ、長期間に渡って安定な発光特性を維持できる有機電界発光素子を提供することを目的として鋭意検討した結果、有機発光層が正孔輸送層側から青色発光層、緑色発光層を順に積層してなるものであり、かつ、緑色発光層は赤色蛍光色素を含有する領域を有することが好適であることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【０００９】即ち、本発明の要旨は、基板上に、陽極及び陰極により挟持された正孔輸送層及び有機発光層を少なくとも有する有機電界発光素子であって、有機発光層は正孔輸送層側から青色発光層、緑色発光層を順に積層してなり、かつ、緑色発光層は赤色蛍光色素を含有する領域を有することを特徴とする有機電界発光素子に存す

る。

【００１０】以下、本発明の有機電界発光素子を図面に従い説明する。図１は本発明の有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、１は基板、２ａ、２ｂは導電層、３は正孔輸送層、４は有機青色発光層、５は有機緑色発光層を各々表わす。基板１は、本発明の有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシート等が用いられるが、ガラス板や、ポリエステル、ポリメチルメタアクリレート、ポリカーボネート、ポリサルホン等の透明な合成樹脂基板が好ましい。

【００１１】基板１上には導電層２ａが設けられるが、この導電層２ａとしては通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、テルル等の金属、インジウム及び／又はスズの酸化物等の金属酸化物やヨウ化銅、カーボンブラック、あるいは、ポリ（３－メチルチオフェン）等の導電性高分子等により構成される。導電層の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法等により行われることが多いが、銀等の金属微粒子あるいはヨウ化銅、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末等の場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散させ、基板上に塗布することにより形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に塗布して形成することもできる（Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．，６０巻，２７１１頁，１９９２年参照）。上記の導電層は異なる物質で積層することも可能である。導電層２ａの厚みは、必要とする透明性により異なるが、透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が６０％以上、好ましくは８０％以上透過することが望ましく、この場合、厚みは、通常、５～１０００ｎｍ、好ましくは１０～５００ｎｍ程度である。不透明でよい場合は導電層２ａは基板１と同一でもよい。

【００１２】図１に示した例では、導電層２ａは陽極（アノード）として正孔注入の役割を果たすものである。一方、導電層２ｂは陰極（カソード）として、有機発光層４に電子を注入する役割を果たす。導電層２ｂとして用いられる材料は、前記導電層２ａ用の材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。導電層２ｂの膜厚は通常、導電層２ａと同様である。また、図１には示してはいないが、導電層２ｂの上にさらに基板１と同様の基板を設けることもできる。但し、導電層２ａと２ｂの少なくとも一方は透明性の良いことがＥＬ素子としては必要である。このことから、導電層２ａと２ｂの一方は、１０～５００ｎｍの膜厚であることが好ましく、透明性の良いことが望まれる。

【００１３】導電層２ａの上には正孔輸送層３が設けられるが、正孔輸送材料としては、導電層２ａからの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。

【００１４】このような正孔輸送化合物としては、例えば、特開昭５９－１９４３９３号公報、米国特許第４，１７５，９６０号、米国特許第４，９２３，７７４号及び米国特許第５，０４７，６８７号等に記載されている、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－（３－メチルフェニル）－１，１’－ビフェニル－４，４’－ジアミン、１，１’－ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）シクロヘキサン、４，４’－ビス（Ｎ－（１－ナフチル）－Ｎ－フェニルアミノ）ビフェニル等の芳香族アミン系化合物、特開平２－３１１５９１号公報に記載されているヒドラゾン化合物、米国特許第４，９５０，９５０号公報に記載されているシラザン化合物、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で使用してもよいし、必要に応じて、各々混合して使用してもよい。上記の化合物以外に、ポリビニルカルバゾールやポリシラン（Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．，５９巻，２７６０頁，１９９１年参照）等の高分子材料が挙げられる。

【００１５】上記の有機正孔輸送材料は塗布法あるいは真空蒸着法により前記導電層２ａ上に積層することにより正孔輸送層３を形成する。塗布の場合は、有機正孔輸送化合物を１種又は２種以上と必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤等の添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調整し、スピンコート法等の方法により導電層２ａ上に塗布し、乾燥して有機正孔輸送層３を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、５０重量％以下が好ましい。

【００１６】真空蒸着法の場合には、通常、有機正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで10^{-6}Ｔｏｒｒ程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板上に層を形成する。有機正孔輸送層を形成する場合、さらにアクセプタとして、芳香族カルボン酸の金属錯体及び／又は金属塩（特開平４－３２０４８４号公報参照）、ベンゾフェノン誘導体及びチオベンゾフェノン誘導体（特願平４－１０６９７７号参照）、フラーレン類（特願平４－１４４４７９号参照）を１０-3から１０重量％の濃度でドープして、フリーキャリアとしての正孔を生成させ、低電圧駆動とすることが可能である。

【００１７】正孔輸送層３の膜厚は、通常、１０～３００ｎｍ、好ましくは３０～１００ｎｍである。このように薄い膜を一様に形成するためには、真空蒸着法がよく用いられる。正孔輸送層３の材料としては、有機化合物の代わりに無機材料を使用することも可能である。無機材料に要求される条件は、有機正孔輸送化合物と同じである。

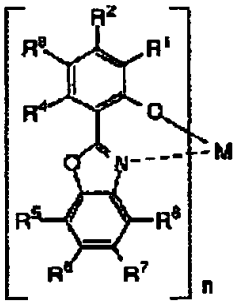
【００１８】正孔輸送層３に用いられる無機材料としては、ｐ型水素化非晶質シリコン、ｐ型水素化非晶質炭化シリコン、ｐ型水素化微結晶性炭化シリコン、あるいは、ｐ型硫化亜鉛、ｐ型セレン化亜鉛等が挙げられる。これらの無機正孔輸送層はＣＶＤ法、プラズマＣＶＤ法、真空蒸着法、スパッタ法等により形成される。無機正孔輸送層の膜厚も有機正孔輸送層と同様に、通常、１０～３００ｎｍ、好ましくは３０～１００ｎｍである。

【００１９】正孔輸送層３の上には有機青色発光層４が設けられるが、有機青色発光層４は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく正孔輸送層の方向に輸送することができる化合物より形成される。有機青色発光層４に用いられる化合物としては、導電層２ｂからの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性にすぐれトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。また、正孔と電子の再結合の際に青色発光をもたらす役割も求られる。さらに、均一な薄膜形状を与えることも素子の安定性の点で重要である。

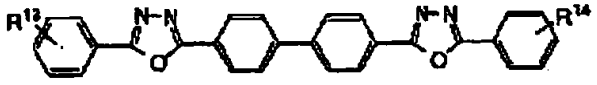
【００２０】このような条件を満たす材料として、下記一般式で表されるオキサゾール金属錯体（特願平５－１２７４５２号参照）；

【００２１】

【化１】



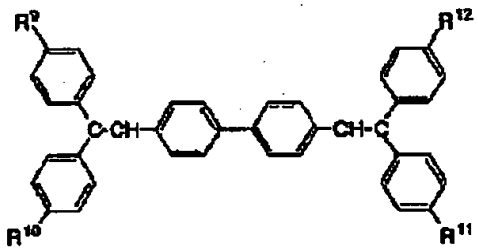
【００２６】（式中、R^{13}及びR^{14}は、各々独立に、ｔ－ブチル基、シクロヘキシル等のアルキル基、シクロアルキル基等を示す。）、



【００２２】（式中、R^1 ないしR^8 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、ＭはＢｅ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｃ、Ｙ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｃｏ、Ｃｕ又はＮｉを示し、ｎは１から３までの整数である。）、下記構造式に示すジスチリルベンゼン誘導体（日本化学会誌，１１６２頁，１９９２年；応用物理，６２巻，１０１５頁，１９９３年参照）；

【００２３】

【化２】



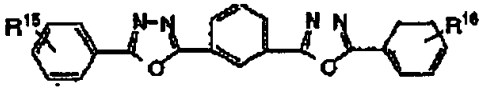
【００２４】（式中、R^9 ないしR^{12}は、各々独立に、水素原子、メチル基、ｔ－ブチル基等のアルキル基等を示す。）、スチリルアミン含有ポリカーボネート（Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．，６１巻，２５０３頁，１９９２年参照）、下記構造式に示すオキサジアゾール誘導体（日本化学会誌，１５４０頁，１９９１年参照）；

【００２５】

【化３】

【００２７】

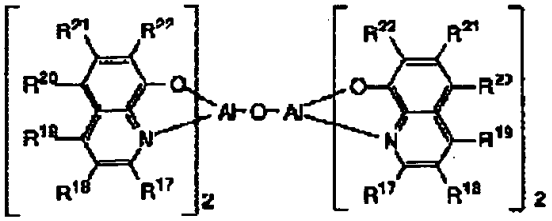
【化４】



【００２８】（式中、R^{15}及びR^{16}は、各々独立に、ｔ－ブチル基、ジメチルアミノ基等のアルキル基、アルキルアミノ基等を示す。）、アゾメチン亜鉛錯体（Ｊｐｎ．Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．，３２巻，Ｌ５１１頁，１９９３年参照）、下記構造式に示すアルミニウム錯体（特開平５－１９８３７７号公報、特開平５－２１４３３２号公報参照）；

【００２９】

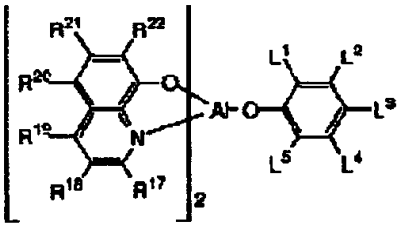
【化５】



【００３０】（式中、R^{17}ないしR^{19}は、各々独立に、水素原子、メチル基等のアルキル基、R^{20}ないしR^{22}は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、α－ハロアルキル基、α－ハロアルコキシ基、アミド基、カルボニル基、スルフォニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基等を示す。）、

【００３１】

【化６】



【００３２】（式中、L^1 ないしL^5 は、各々独立に、水素原子、炭素数１～１２の炭化水素基を示し、L^1 とL^2、L^2 とL^3 は互いに結合して芳香環を形成していてもよい。）等が挙げられる。有機青色発光層４の膜厚は、通常、５～２００ｎｍ、好ましくは１０～１００ｎｍである。

【００３３】有機発光層も有機正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。上記青色発光層の発光効率を向上させるとともに発光スペクトルを青色用カラーフィルターに整合させる目的で、上記の青色発光材料をホスト材料として、高い蛍光の量子収率を有する青色蛍光色素をドープすること（Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．，６５巻，３６１０頁，１９８９年参照）も有効である。ドープする青色蛍光色素としては、アントラセン、ペリレン、コロネン、ベンゾピレン、ベンゾクリセン、ベンゾアントラセン、ベンゾ

ナフタセン、ピセン、ペンタフェン、ヘキサセン、アンタンスレン等の縮合芳香族環化合物、クマリン４４０（７－アミノ－４－メチルクマリン）、クマリン２（４，６－ジメチル－７－エチルクマリン）、クマリン３３９、クマリン４７（７－ジエチルアミノ－４－メチルクマリン）、クマリン４６６（７－ジエチルアミノクマリン）、クマリン１３８（７－ジメチルアミノシクロペンタ［ｃ］クマリン）、クマリン４（７－ヒドロキシ－４－メチルクマリン）、クマリン４８０（２，３，５，６－１Ｈ，４Ｈ－テトラヒドロ－８－メチルキノリジノ－＜９，９ａ，１－ｇｈ＞クマリン）等のクマリン化合物、アクリドン、４，４’－ビス（ｘ，ｙ－ジシアノスチリル）ビフェニル、テトラフェニルブタジエン、７－ジメチルアミノ－１－メチル－４－トリフルオロメチルキノロン等のキノロン－２化合物、７－ジメチルアミノ－１－メチル－４－トリフルオロメチル－８－アザキノロン等のアザキノロン化合物、１，４－ビス｛４－［５－（４－ビフェニリル）－２－オキサゾリル］スチリル｝ベンゼン等のスチリルベンゼン化合物、１，３－ジフェニルイソベンゾフラン等のベンゾフラン化合物、１，５－ジフェニル－３－スチリル－２－ピラゾリン等のピラゾリン化合物、２－アミノ－６，７－ジメチル－３，４－ジヒドロプテリジン－４－オン等のプテリジン化合物が挙げられる。これらの青色蛍光色素が前記ホスト材料にドープされる量は10^{-3}～１０モル％の範囲が好ましい。

【００３４】有機青色発光層４の上には有機緑色発光層５が設けられる。有機緑色発光層５に用いられる化合物としては、有機青色発光層に用いられる材料と同様に、導電層２ｂからの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。また、正孔と電子の再結合の際に緑色発光をもたらす役割も求められる。さらに、均一な薄膜形状を与えることも素子の安定性の点で重要である。

【００３５】有機緑色発光層の材料としては、８－ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の金属錯体（特開昭５９－１９４３９３号公報、Ｊｐｎ．Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．，３２巻，Ｌ５１４頁，１９９３年参照）、ナフタルイミド誘導体（Ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１３９巻，３６１０頁，１９９２年）、チアジアゾロピリジン誘導体（特開平３－３７２９２号公報参照）、ピロロピリジン誘導体（特開平３－３７２９３号公報参照）、ナフチリジン誘導体（特開平３－２０３９８２号公報参照）等が挙げられる。これらの化合物は、単独で使用してもよいし、必要に応じて、各々、混合して使用してもよい。

【００３６】有機緑色発光層４の膜厚は、通常、５～２００ｎｍ、好ましくは１０～１００ｎｍである。有機緑色発光層も有機正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。上記の有機緑色発光層には、６００ｎｍ以上の波長で発光する高い量子収率を有する赤色蛍光色素を、部分的に又は層全体にドープして、赤色用フィルターに整合させることが必要である。この目的のために用いられる赤色蛍光色素としてはクマリン色素、縮合芳香族環色素、メロシアニン色素、フタロシアニン色素、キサンチン色素、アクリジン色素、アジン色素等が挙げられるが、好ましくは、４－（ジシアノメチレン）－２－メチル－６－（ｐ－ジメチルアミノスチリル）－４Ｈ－ピラン（ＤＣＭ）、フェノキサゾン９、フェノキサゾン６６０等が挙げられる。これらの赤色蛍光色素を上記緑色発光層に部分的にドープする方法としては、図２に示すように導電層２ｂと接した領域５ｂにドープしたり、図３に示すように、青色発光層４と接する領域５ｃにドープしたり、図４に示すように緑色発光層の内側の領域５ｆにドープすることが考えられる。これらの赤色蛍光色素が前記ホスト材料にドープされる量は10^{-3}～１０モル％の範囲が好ましい。

【００３７】上記緑色発光層の発光効率を向上させるとともに発光スペクトルを緑色用カラーフィルターに整合させる目的で、上記の緑色発光材料をホスト材料として、高い蛍光の量子収率を有する緑色蛍光色素をドープすること（Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．，６５巻，３６１０頁，１９８９年参照）も有効である。この場合、緑色蛍光色素がドープされる領域は、前述の赤色色素がドープされていない領域であることが好ましい。ドープする緑色蛍光色素としては、３－（２’－ベンジミダゾリル）－７－Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノクマリン（クマリン５３５）、３－（２－ベンゾチアゾリル）－７－ジエチルアミノクマリン（クマリン５４０）、２，３，５，６－１Ｈ，４Ｈ－テトラヒドロ－８－トリフルオロメチルキノリジノ－＜９，９ａ，１－ｇｈ＞クマリン（クマリン５４０Ａ）、３－（５－クロロ－２－ベンゾチアゾリル）－７－ジエチルアミノクマリン（クマリン３４）、４－トリフルオロメチル－ピペリジノ［３，２－ｇ］クマリン（クマリン３４０）、Ｎ－エチル－４－トリフルオロメチル－ピペリジノ［３，２－ｇ］クマリン（クマリン３５５）、Ｎ－メチル－４－トリフルオロメチル－＊ピペリジノ［２，３－ｈ］クマリン、９－シアノ－１，２，４，５－３Ｈ，６Ｈ，１０Ｈ－テトラヒドロ－１－ベンゾピラノ［９，９ａ１－ｇｈ］キノリジン－１０－オン（クマリン３３７）等のクマリン化合物、２，７－ジクロロフルオレセン等のキサンチン色素、テトラセン、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの緑色蛍光色素が上記ホスト材料にドープされる量は10^{-3}～１０モル％の範囲が好ましい。

【００３８】本発明においては、前述のように有機発光層が正孔輸送層側から青色発光層、緑色発光層の順番に積層されており、かつ、前記緑色発光層が赤色蛍光色素を含有する領域を有することから青色、緑色、赤色の各発光を効率よく行わせることができると同時に、青、緑、赤の各発光強度を調整して白色光のバランスを調整することもできる。さらには有機薄膜の上記の層構成により、結晶化等に対して安定化であり長期間安定した発光特性をもたらす。

【００３９】本発明の有機電界発光素子の構造としては、以下に示すような層構成のものが挙げられる。

【００４０】

【表１】陽極/正孔輸送層/有機青色発光層/有機緑色発光層/陰極

陽極/正孔輸送層/有機青色発光層/有機緑色発光層/電子輸送層/陰極

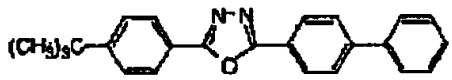
陽極/正孔輸送層/有機青色発光層/有機緑色発光層/界面層/陰極

陽極/正孔輸送層/有機青色発光層/有機緑色発光層/電子輸送層/界面層/陰極

上記の層構成において、電子輸送層は素子の効率をさらに向上するためのものであり、有機発光層の上に積層される。この電子輸送層に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、例えば、

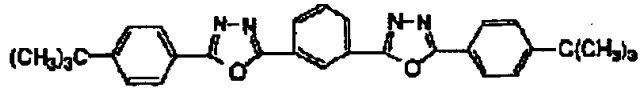
【００４１】

【化７】



【００４２】

【化８】



【００４３】等のオキサジアゾール誘導体（Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．，５５巻，１４８９頁，１９８９年；Ｊｐｎ．Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．，３１巻，１８１２頁，１９９２年参照）やそれらをＰＭＭＡ等の樹脂に分散した系（Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．，６１巻，２７９３頁，１９９２年参照）、又はｎ型水素化非晶質炭化シリコン、ｎ型硫化亜鉛、ｎ型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層の膜厚は、通常、５～２００ｎｍ、好ましくは１０～１００ｎｍである。

【００４４】また、同じく、上記の層構成において、界

面層は陰極と有機層とのコンタクトを向上させるためのものであり、芳香族ジアミン化合物（特願平５－４８０７５号参照）、キナクリドン化合物（特願平５－１１６２０４号参照）、ナフタセン誘導体（特願平５－１１６２０５号参照）、有機シリコン化合物（特願平５－１１６２０６号参照）、有機リン化合物（特願平５－１１６２０７号参照）等が挙げられる。

【００４５】界面層の膜厚は、通常、２～１００ｎｍ、好ましくは５～３０ｎｍである。界面層を設ける代わりに、有機発光層及び電子輸送層の陰極界面近傍に上記界面層材料を５０モル％以上含む領域を設けてもよい。

尚、図１とは逆の構造、即ち、基板上に導電層２ｂ、有機発光層４、正孔輸送層３、導電層２ａの順に積層することも可能であり、前述したように少なくとも一方が透明性の高い２枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図２～図４とは逆の構造に積層することも可能である。

【００４６】本発明の白色発光をする有機電界発光素子を用いて、フルカラーの表示素子を作製するには青、緑、赤の各色に対応した光透過特性を有するカラーフィルターを設ける。表示素子としての色の再現範囲や色純度はこのカラーフィルターの特性で決まる。カラーフィルターのパターンとしてはストライプ、モザイクの両パターンがあるが、どちらのパターンでも、カラーフィルターを備えたフルカラー表示の有機電界発光素子の構造は図５に示すようなものとなる。

【００４７】図５に示した素子構造において、各カラーフィルター１２、１３、１４はガラス基板１１と陽極である透明導電電極１６（インジウム・スズ酸化物、以下、ＩＴＯと略す）との間に形成される。有機電界発光素子からの白色発光はＩＴＯを透過後、各カラーフィルター１２、１３、１４を通してＲＧＢのパターンで発光する。カラーフィルターの方式としては、染色、顔料分散、電着、印刷等があるが、耐熱性から考えると顔料分散型が好ましい。また、無機系の干渉フィルターでもかまわない。ブラックマトリクス１５としてはカーボンを分散したポリイミドや、酸化クロム等が挙げられる。ブラックマトリクスを設けることにより優れたコントラストを備えた表示品質が達成される。ＲＧＢに対応する発光部の駆動電圧を制御したり、各発光面積を変えることで、白色発光の色バランスをとることが可能である。

【００４８】上記のカラーフィルターを備えたフルカラー表示の有機電界発光素子の駆動方法には、単純マトリクス駆動とアクティブ・マトリクス駆動がある。単純マトリクス駆動においては、素子構造は図５に示したものとなる。大容量の表示目的にはアクティブ・マトリクス駆動が必要となり、各カラーフィルターに対応して、薄膜トランジスタとキャパシタとからなるアクティブ・マトリクス回路が必要となり、この場合、アクティブ・マトリクス回路はカラーフィルター及び有機電界発光素子と同一基板上に形成される。

【００４９】本発明の有機電界発光パネルは、ＸＹのマトリクスに配置された有機電界発光素子からなる画素に対して、Ｘ方向に１ラインずつ選択し、Ｙ方向の電極から各画素の表示信号を与え、Ｘ方向の選択信号は１ラインずつ操作され、一巡して全画面を表示する方式である。このパネルにおいては、各画素の回路上にメモリ機能をもたせるようにする。なぜなら液晶の場合とは異なり、選択時（ある画素の走査電極がＯＮとなり、表示信号が与えられている状態）のみに電流を流しただけでは、選択された瞬間だけ画素が発光することになり、画面全体として連続した表示はできないからである。そこで回路上に選択時から画面を一巡して次の選択時までの間、表示状態を維持するためのメモリが必要となる。そして、電流駆動が可能な回路とする。具体的には、液晶用の駆動回路と比較して、通常、素子に流れる電流密度は１０００倍以上となる。

【００５０】以上が基本的な回路の機能であるが、さらに表示パネルとしてコントラストが十分に大きいこと、画面の開口率が大きいこと、クロストークがないこと等がさらに考慮される。図６に一発光部分の薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）とコンデンサとからなるアクティブ・マトリクス駆動回路を示す。本回路では各画素毎に２つのＴＦＴ（ＴＦＴ１、ＴＦＴ２）と１つのコンデンサ（Ｃ）から構成され、電流駆動とメモリ性を実現している。駆動信号用に２つの電極（ＳＣＡＮ電極、ＤＡＴＡ電極）があり液晶用と類似しているが、その他に電流供給用としてＣＯＭ電極があり、常に電圧が印加されている点が異なっている。

【００５１】以下に素子の動作を説明する。図６の回路図上ではＴＦＴをＦＥＴとして表現しているが、ＴＦＴは基本的にはＭＯＳ－ＦＥＴと類似した構造・動作であり、ゲート電位によりソース・ドレイン電極間のスイッチ動作を行うことができる。駆動のための信号の与え方は、１ライン毎に選択し、選択されたライン中の各画素毎にＯＮかＯＦＦかの信号を与える。選択するための電極がＳＣＡＮ電極であり、信号を与える電極がＤＡＴＡ電極である。いま、選択状態即ちＳＣＡＮ信号（ＳＣＡＮ電極の入力信号）がＨＩＧＨの時、ＴＦＴ１はＯＮ状態になり、中間電極ＦＥの電位はＤＡＴＡ信号がＨＩＧＨならＨＩＧＨに、ＬＯＷならＬＯＷとなる。従って、ＤＡＴＡ信号がＨＩＧＨならＴＦＴ２はＯＮとなり、出力電位（画素電極の電位）はＨＩＧＨとなる。また、ＤＡＴＡ信号がＬＯＷならばＴＦＴ２はＯＦＦとなり、出力電位はＬＯＷとなる。その後、ＳＣＡＮ信号がＬＯＷ、即ち、非選択状態になった時、ＴＦＴ１はＯＦＦとなるが、中間電極ＦＥの電位はコンデンサＣにより保持されて変化せず、ＤＡＴＡ信号が変化しても出力電位の状態は変化しない。出力電位が変化するのは、再びこの画素を含むラインが選択状態、つまり、ＳＣＡＮ信号が

ＨＩＧＨになり、以前とは異なった信号がＤＡＴＡ電極に与えられた時である。この回路により、電流駆動型であってもアクティブ・マトリクス方式の駆動が可能となる。

【００５２】アクティブ・マトリクス回路に用いられるＴＦＴの材料としては、非晶質シリコン（ａ－Ｓｉ）、多結晶シリコン（ｐｏｌｙ－Ｓｉ）、セレン化カドミウム（ＣｄＳｅ）が挙げられる。ＴＦＴ構造としては、逆スタガ型と呼ばれるものが好ましく採用される。代表的な例として、逆スタガ型構造のａ－ＳｉＴＦＴを図７に示す。ガラス基板２１の上にａ－ＳｉＴＦＴは形成される。ゲート電極２２としては、Ｍｏ、Ｔａ、Ａｌ、Ｃｒやそれらの積層膜又は合金等が用いられる。ゲート電極は、通常、電子ビーム蒸着法やスパッタ法により形成される。ゲート絶縁膜２３としては、シリコン窒化膜（SiN_X）が用いられ、その上にｉ型ａ－Ｓｉ層２４とｎ+型ａ－Ｓｉ層２５が積層される。シリコン窒化膜（SiN_X）、ｉ型ａ－Ｓｉ層及びn^+型ａ－Ｓｉ層は、通常、プラズマＣＶＤ法により連続して形成される。n^+型ａ－Ｓｉ層２５に窓を形成した後に、ソース及びドレイン電極２６ａ、２６ｂを形成する。ソース、ドレイン電極としてはゲート電極と同様の金属が使用される。上記のａ－ＳｉＴＦＴにおいては、ゲート電位によりｉ型ａ－Ｓｉ半導体層表面に電荷が誘起され、その電荷の有無によりソース・ドレイン電極間のスイッチ動作を行う。n^+型ａ－Ｓｉは電極への電荷の移動を円滑にするためのコンタクト層である。

【００５３】コンデンサ及び電極交差部はＴＦＴ用の絶縁膜を用い、ＴＦＴ作製と同時に形成できる構造とする。コンデンサは定電位のＣＯＭ電極との間で形成されるために、ノイズに強い回路構成となっている。図８に有機電界発光素子及び同一基板上に形成されたアクティブ・マトリクス回路例の断面構造を示す。アクティブ・マトリクス回路部分（ＴＦＴ３２及びコンデンサ３３）は絶縁層３６で被覆される。透明電極であるＩＴＯ３５はカラーフィルター３４の上に形成されており、その上に有機電界発光素子の有機層の部分３７である正孔輸送層及び有機発光層が積層され、さらに陰極３８が形成される。上記絶縁層３６はＴＦＴのソース／ドレイン電極と陰極間でリーク電流が流れたり、短絡したりすることを防止するために設けられる。上記絶縁層３６に用いられる材料としては、フォトリソグラフィによるパターニングが可能で十分な絶縁耐圧を有するものが使用可能で、具体例としては、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜等が挙げられ、これらの絶縁膜はＣＶＤ法、プラズマＣＶＤ法、スパッタ法、蒸着法等により形成することができる。無機材料以外では、感光性樹脂を用いて上記絶縁層を形成することが可能で、この場合は通常のフォトレジストをパターニングする工程だけでよく簡便である。また、この絶縁層の部分にカーボンを含んだポリイミド等を使用することによりブラックマトリックスとすることも可能である。図８に示した例では、これまでに開示されているマトリクス構造におけるような陰極のパターニングが必要でなく、陰極３８と有機層３７の形成は全面一様成膜でよい。従って、有機発光層３７を形成した後に、有機発光層にダメージを与えるフォトリソグラフィプロセスを経ることが避けられ、全体の工程も簡素化される。

【００５４】図９にＩＴＯ画素電極とアクティブ・マトリクス部分の平面配置例を示す。フルカラー表示においては、各ＩＴＯ電極とガラス基板との間にカラーフィルターが設けられており、このカラーフィルターの配列はストライプ配列、モザイク配列、デルタ配列等が挙げられる。上記のようなアクティブ・マトリクス駆動の有機電界発光素子においては、ＲＧＢに対応する発光部の駆動電圧を制御したり、各発光面積を変えることで、白色発光の色バランスをとることが可能である。

【００５５】本発明においては、有機電界発光素子の有機発光層として青色発光層と緑色発光層を積層し、かつ、緑色発光層に赤色蛍光色素を含有させることにより、安定で高効率の白色発光を可能とし、カラーフィルターと組み合わせることによりフルカラーの表示素子が作製でき、さらに、アクティブ・マトリクス回路と組み合わせることによりアクティブ駆動による高精細かつ大容量フルカラー表示が可能である。

【００５６】

【実施例】次に、本発明を合成例及び実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

実施例１

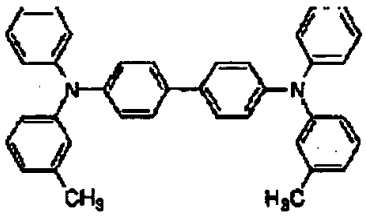
図２に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

【００５７】ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物（ＩＴＯ）透明導電膜を１２０ｎｍ堆積したものをアセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、ＵＶ／オゾン洗浄を行った後、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が2×10^{-6}Ｔｏｒｒ以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。

【００５８】有機正孔輸送層３の材料として、以下に示すＮ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－（３－メチルフェニル）－１，１’－ビフェニル－４，４’－ジアミン（Ｈ１）をセラミックるつぼに入れ、るつぼの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。

【００５９】

【化９】

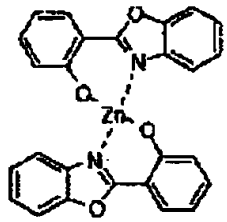


(H1)

【0060】この時のるつぼの温度は、130～150℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は1．9～1．7×10^{-6}Torrであり、蒸着速度0．01～0．35nm／秒で膜厚60nmの有機正孔輸送層3を得た。次に、有機青色発光層4の材料として以下に示す亜鉛のオキサゾール錯体（E1）を上記有機正孔輸送層3の上に同様にして蒸着を行なった。

【0061】

【化10】

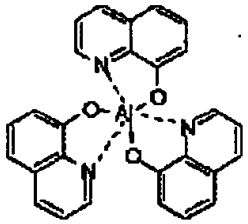


(E1)

【0062】この時のるつぼの温度は200～205℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は1．5×10^{-6}Torr、蒸着速度は0．15～0．25nm／秒、膜厚は30nmであった。次に、有機緑色発光層5の材料として以下に示すアルミニウムの8－ヒドロキシキノリン錯体（E2）を上記有機青色発光層4の上に同様にして蒸着を行なった。

【0063】

【化11】

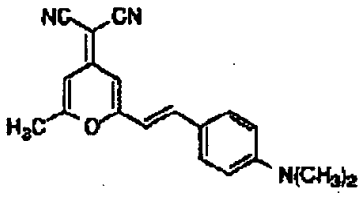


(E2)

【0064】この時のるつぼの温度は260～265℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は1．5×10^{-6}Torr、蒸着速度は0．1～0．18nm／秒の蒸着条件で膜厚150nmの有機緑色発光層5aを先ず形成した。次に、上記アルミニウムの8－ヒドロキシキノリン錯体と同時に、以下に示す赤色蛍光色素、4－（ジシアノメチレン）－2－メチル－6－（p－ジメチルアミノスチリル）－4H－ピラン（DCM）（R1）を100～105℃で加熱した別のるつぼから蒸発させ、赤色蛍光色素（R1）がアルミウニムの8－ヒドロキシキノリン錯体（E2）に2モル％含まれた発光層5bを形成した。

【0065】

【化12】



(R1)

【0066】最後に陰極として、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時蒸着法によって膜厚150nmで蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度は4×10^{-6}Torr、蒸着時間は4分30秒で光沢のある膜が得られた。マグネシウムと銀の原子比は10：1．5であった。このようにして作製した有機電界発光素子のITO電極（陽極）にプラス、マグネシウム・銀合金電極（陰極）にマイナスの直流電圧を印加すると、この素子は一様な白色の発光を示した。この素子の発光特性を表－1に、発光スペクトルを図10に各々示す。この発光スペクトルは400～700nmの広い可視光領域にわたり、上記素子はフルカラーの表示能力を有している。この発光スペクトルから求めたこの素子の色度座標は、x＝0．335；y＝0．415であった。

【0067】次に、この素子からの白色発光をカラーフィルターを用いて色分解した結果を表－2に示す。使用したカラーフィルターは富士写真フィルム（株）製のSP－9（青用）、SP－10（緑用）、SP－11（赤用）であり、各フィルターの分光特性を図11に示す。フルカラー表示の各色のバランスとしては、青：緑：赤＝7．7：65．8：25．6であり、カラフィルターとの整合性をとることによりフルカラー表示を行うことは全く問題ない。また、図11に示したものよりさらに光透過率の大きいカラーフィルターを使用することで各色の発光輝度はさらに高めることができる。図12に上記素子のCIE色度座標と上記カラーフィルターの座標を示す。理想的な白色発光W（x＝0．333；y＝0．333）に近いことがわかる。上記素子からの白色発光のバランスは駆動電圧に対する依存性がなく、安定な白色発光が得られた。

【0068】実施例2

図4に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。実施例1と同様にして、有機正孔輸送層3及び有機青色発光層4を形成した後に、アルミニウムの8－ヒドロキシキノリン錯体（E2）を10nm蒸着して上記有機青色発光層4の上に有機緑色発光層5eを積層した。次に、上記アルミニウムの8－ヒドロキシキノリン錯体（E2）と赤色蛍光色素（R1）を実施例1と同様にして同時蒸着して、赤色蛍光色素（R1）がアルミウニムの8－ヒドロキシキノリン錯体（E2）に2モル％含まれた発光層5eを膜厚10nmで形成した。こ

の後、再び、アルミウニムの８－ヒドロキシキノリン錯体（Ｅ２）からなる有機緑色発光層５ｇを膜厚１０ｎｍで蒸着した。最後に陰極として、マグネシウムと銀の合金電極を２元同時蒸着法によって膜厚１５０ｎｍで蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度は４×10^{-6}Ｔｏｒｒ、蒸着時間は４分３０秒で光沢のある膜が得られた。マグネシウムと銀の原子比は１０：１．５であった。

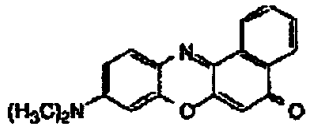
【００６９】このようにして作製した素子の発光特性を表－１に示す。ＣＩＥ色度座標は、ｘ＝０．２５９；ｙ＝０．３１８であり（図１２）、この素子からの白色発光を実施例１と同様にしてカラーフィルターを用いて色分解した結果を表－２に示す。

実施例３

赤色蛍光色素（Ｒ２）として、以下に示すフェノキサゾン６６０（Ｒ２）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして図２に示す構造の有機電界発光素子を作製した。

【００７０】

【化１３】



（Ｒ２）

【００７１】この素子の発光特性を表－１に示す。ＣＩＥ色度座標は、ｘ＝０．２９７；ｙ＝０．３１８であり（図１２）、この素子からの白色発光を実施例１と同様にしてカラーフィルターを用いて色分解した結果を表－２に各々示す。

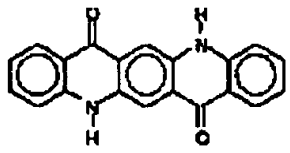
実施例４

有機緑色発光層５ａに、以下に示す緑色蛍光色素、キナクリドン（Ｇ１）を０．４モル％含有させたこと以外は＊

＊実施例１と同様にして図２に示す有機電界発光素子を作製した。

【００７２】

【化１４】



（Ｇ１）

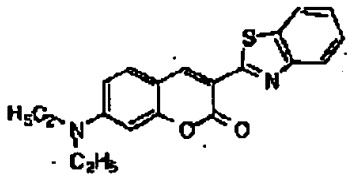
【００７３】この素子の発光特性を表－１に、色分解特性を表－２に各々示す。

実施例５

有機緑色発光層５ａに、以下に示す緑色蛍光色素、クマリン５４０（Ｇ１）を１．２モル％含有させたこと以外は実施例１と同様にして図２に示す有機電界発光素子を作製した。

【００７４】

【化１５】



（Ｇ２）

【００７５】この素子の発光特性を表－１に、色分解特性を表－２に各々示す。以上に示した実施例１～実施例５から明らかなように、有機青色発光層、有機緑色発光層の各膜厚、及び、各層に含有される緑色蛍光色素、赤色蛍光色素の量を制御することによりフルカラー表示能力のある白色発光素子を作製することが可能である。

【００７６】

【表２】

表－１

素子	最大輝度 [cd／m^2]	V_{100} [V]	発光効率 [lm／W]	L／J [cd／A]
実施例１	2100	9	0.27	0.83
実施例２	630	13	0.06	0.25
実施例３	700	13	0.05	0.28
実施例４	2650	10	0.28	1.05
実施例５	3860	9	0.46	1.51

V_{100}：輝度が100 [cd／m^2]となる電圧
発光効率：実用輝度(100 cd／m^2)での値
L／J：輝度ー電流密度特性を直線で近似した時の傾きで、量子効率に対応した量

【００７７】

【表３】

表－2

素子	測定電圧 [V]	白色輝度 [cd／m²]	色分解輝度[cd／m²] B	G	R
実施例1	12	770	7.3	164	45
実施例2	14	320	6.3	67	16
実施例3	17	300	4.0	65	18
実施例4	12	380	1.9	85	20
実施例5	12	790	4.4	200	42

【００７８】実施例６

実施例１で作製した素子の作製直後及び真空中で保存した後の発光特性の結果を表－３に示す。駆動電圧の顕著な上昇は見られず、発光効率の低下もなく、安定した素＊子の保存安定性が得られた。

【００７９】

【表４】

表－３

保存時間 [日]	最大輝度 [cd／m²]	V_{100} [V]	発光効率 [lm／W]	L／J [cd／A]
0	2100	9	0.27	0.83
14	2210	10	0.28	0.91
28	2170	10	0.29	0.88
61	2220	11	0.33	0.97

【００８０】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子によれば、陽極（アノード）、正孔輸送層、有機発光層、陰極（カソード）が基板上に順次設けられ、しかも、有機発光層が特定の化合物を使用した層構成を有するため、両導電層を電極として電圧を印加した場合、長期間安定した白色発光特性を得ることができる。従って、本発明の有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えばＯＡコンピュータ用や壁掛けテレビ）の分野や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の有機電界発光素子の一実施例を示した模式断面図。

【図２】本発明の有機電界発光素子の他の実施例を示した模式断面図。

【図３】本発明の有機電界発光素子のその他の実施例を示した模式断面図。

【図４】本発明の有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図５】本発明の有機電界発光素子を用いたフルカラー表示素子の一例を示した模式断面図。

【図６】本発明の有機電界発光素子駆動用のアクティブ・マトリクス回路図。

【図７】本発明の有機電界発光素子の駆動回路に用いられるＴＦＴ構造の例。

【図８】本発明のアクティブ・マトリクス回路を備えた有機電界発光素子の例を示した模式断面図。

【図９】本発明の有機電界発光素子のＴＦＴ駆動回路平面図。

【図１０】本発明の有機電界発光素子の発光スペクトル例。

【図１１】実施例で使用したカラフィルター分光特性。

【図１２】本発明の有機電界発光素子の発光のＣＩＥ色度座標図。

【符号の説明】

１　基板

２ａ、２ｂ　導電層

３　正孔輸送層

４　有機青色発光層

５　有機緑色発光層

５ａ、５ｄ　赤色蛍光色素がドープされていない有機緑色発光層

５ｂ、５ｃ、５ｆ　赤色蛍光色素がドープされた有機緑色発光層

１１、２１、３１　ガラス基板

１２　青色のカラーフィルター

１３　緑色のカラーフィルター

１４　赤色のカラーフィルター

１５　ブラックスマトリクス

１６、３５　ＩＴＯ（陽極）

１７　有機電界発光層

１８、３８　陰極

２２　ＴＦＴのゲート電極

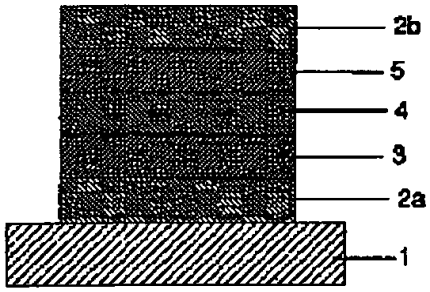
２３　SiN_X 絶縁膜

２４　ｉ層ａ－Ｓｉ

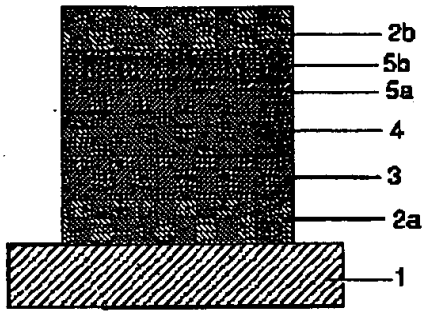
25　n^+ 層a－Si
26a　ソース電極
26b　ドレイン電極
32　TFT

33　蓄積用コンデンサ
34　カラーフィルター
36　アクティブ・マトリクス回路保護用の絶縁層
37　正孔輸送層及び有機発光層

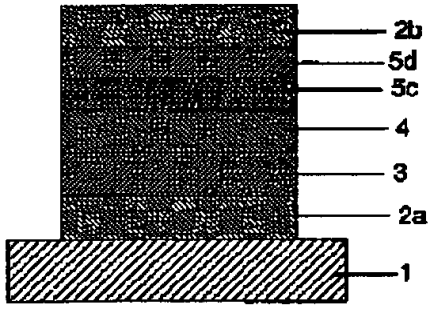
【図1】



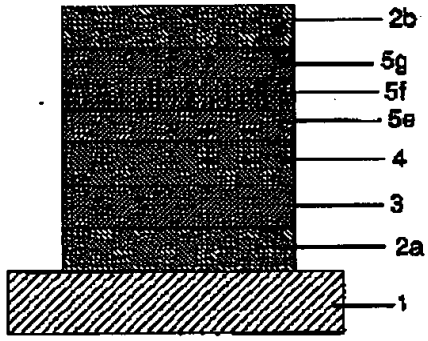
【図2】



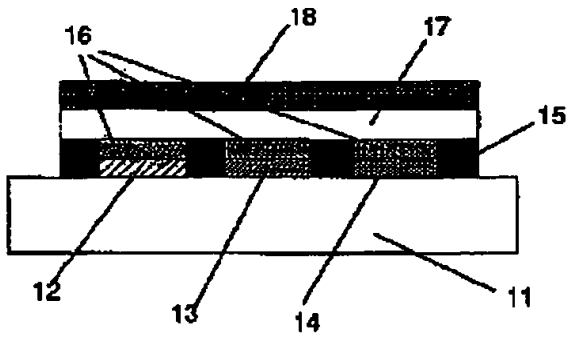
【図3】



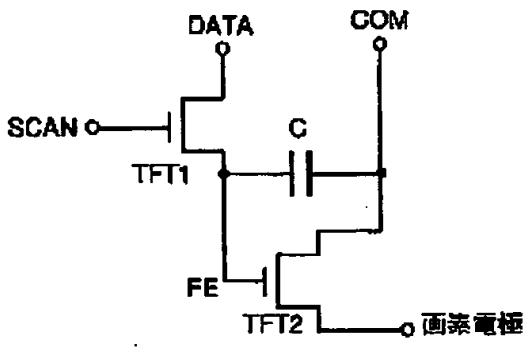
【図4】



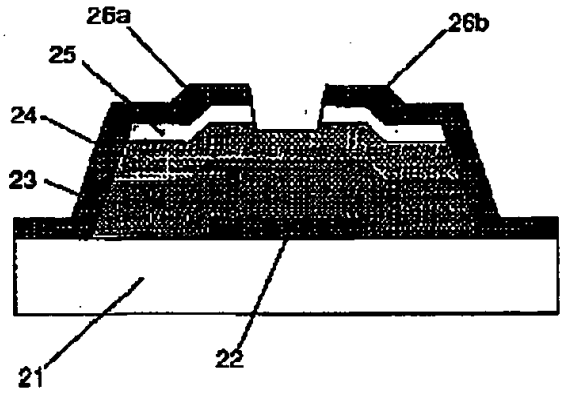
【図5】



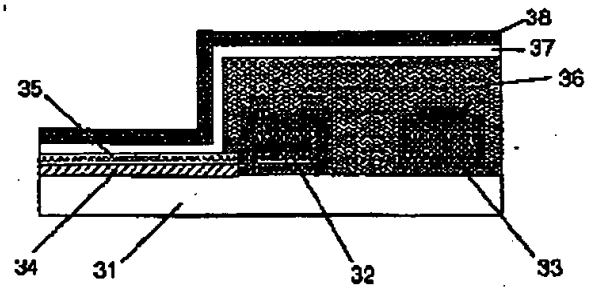
【図6】



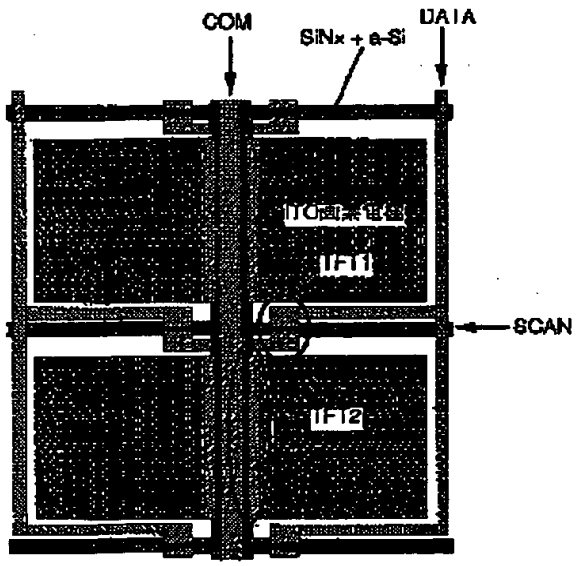
【図７】



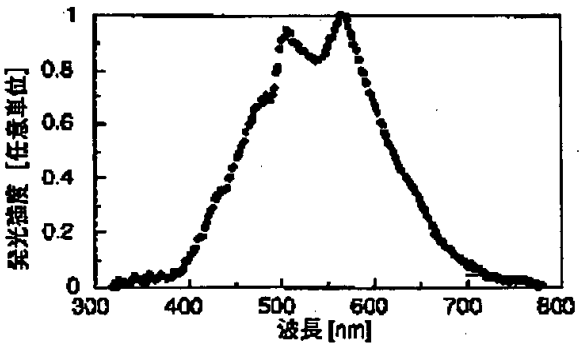
【図８】



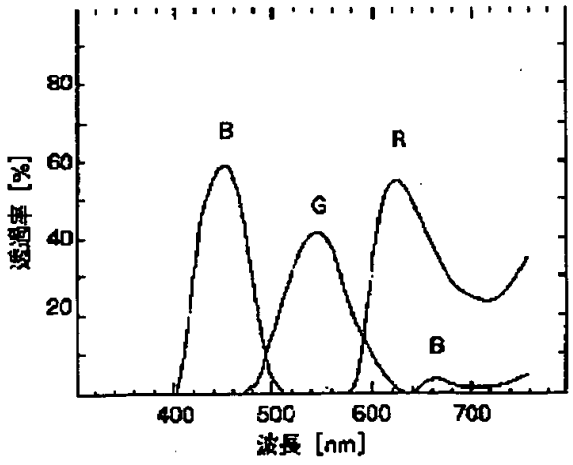
【図９】



【図１０】



【図１１】



【図１２】

